

где $\alpha = 0,7; \beta = 0,6$; E_{xs} , E_{xHF} , E_{cLYP} и E_{cVWN} – вклады в обменную энергию и энергию электронной корреляции.

С использованием данного функционала путем сопоставления расчетных значений полных энергий изомеров, а также параметров экспериментальных и теоретически рассчитанных фотоэлектронных спектров (ФЭС) впервые нами было надежно идентифицировано пространственное строение анионных кластеров

Разработанный функционал позволяет с высокой точностью рассчитывать как геометрические, так и энергетические характеристики кластеров серебра и меди [1, 2], поэтому полагаем, что он пригоден и для исследования бинарных кластеров серебро - медь.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование пространственного и электронного строения некоторых кластеров серебра и меди и бинарных кластеров серебро - медь с позиций их каталитической активности в реакции фрагментации оксида азота(II). Ранее было показано, что при адсорбции NO на поверхности серебра и меди образуются димеры (NO)₂, содержащие связь N-N [3], что может способствовать разложению адсорбированных ассоциатов с образованием молекул азота и кислорода. Поэтому кластеры серебра и меди являются удобными модельными объектами для исследования каталитического разложения оксида азота(II).

Таблица 1

Расчетные значения E_b^n/n , VDE и T_e и значения VDE и T_e , соответствующие экспериментально наблюдаемым структурам анионных кластеров серебра и меди

Кластер	Расчеты			Экспериментальные данные [11, 12]	
	E_b^n/n , эВ	VDE, эВ	VDE+ T_e , эВ	VDE, эВ	VDE+ T_e , эВ
Ag ₂	0,89	1,06	2,82	1,1	2,8
Ag ₃	1,36	2,34	3,59	2,4	3,59
Ag ₄	1,45	1,73	2,44	1,63	2,40
Ag ₅	1,63	2,10	3,39	2,12	3,32
Ag ₆	1,70	2,17	2,40	2,08	2,36
Ag ₇	1,86	2,68	3,69	2,60–2,73	3,60
Ag ₈	1,87	1,63	3,15	1,61	3,06–3,18
Ag ₉ (I)	1,94	2,79	3,24	2,77	3,19
Ag ₉ (II)	1,94	2,46	3,25	2,45	–
Ag ₁₀	1,94	2,20	2,83	2,13	2,80
Cu ₂	0,91	0,92	2,93	0,96	2,82
Cu ₃	1,45	2,32	3,48	2,37	3,49
Cu ₄	1,62	1,57	2,35	1,49	2,27
Cu ₅	1,83	1,97	3,31	1,98	3,14
Cu ₆	1,99	2,07	2,31	1,96	2,25
Cu ₇ (I)	2,17	2,57	3,53	2,49–2,61	3,32
Cu ₇ (II)	2,17	2,09	3,24	2,19	3,1–3,2
Cu ₈	2,20	1,53	3,09	1,60	2,92–3,06
Cu ₉	2,27	2,37	3,07	2,40	2,99
Cu ₁₀	2,30	2,07	2,73	2,05	2,70

Примечание. Цифры в скобках соответствуют изомерам в порядке увеличения значений полных энергий.

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности DFT с использованием функционала S2LYP и пакета программ NWChem 4.1 [4]. В случае индивидуальных кластеров серебра и меди использовались базисные наборы с эффективным потенциалом остова: LANL2DZ [5] и SDD [6] соответственно. Обоснование выбора указанных базисных наборов представлено нами в работах [2, 7]. При расчетах взаимодействия кластеров с молекулой NO для атомов металлов использовался базисный набор LANL2DZ, а для атомов N и O - D95V(d) [8].

Рассчитанные для анионных кластеров меди и серебра значения энергии связи на атом энергии вертикального отрыва электрона (VDE) и энергии вертикального перехода из основного электронного состояния в первое возбужденное (T_e) приведены в табл. 1. Расчетные значения параметров ФЭС (VDE и T_e) для кластеров меди и серебра очень близки между собой, так же как и пространственное строение кластеров этих металлов, соответствующее наиболее устойчивым изомерам [1, 2]. Это объясняется тем, что возникновение линий в ФЭС анионных кластеров меди и серебра обу-

словлено переходами внешних s-электронов, энергетическое состояние которых сходно для указанных металлов. В то же время значения для кластеров меди оказываются значительно более высокими, чем для серебра (см. табл. 1). Анализ заселенностей атомных орбиталей по Малликену для димеров меди и серебра показывает, что вклад d-орбиталей в заселенность перекрывания в случае меди значительно выше, чем для серебра. Так, для серебра он составляет 0,055, или всего 7,5 % от общей заселенности перекрывания (0,732), для меди - 0,074, или 17,1 % от общей заселенности перекрывания (0,433). Такое различие объясняется тем, что для серебра молекулярные орбитали (МО) с большим вкладом атомных орбиталей (АО) d-типа имеют более низкие энергии, чем для меди. Так, для меди наиболее высокая по энергии МО, образованная преимущественно АО d-типа, находится на 2,55 эВ ниже высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), тогда как для серебра соответствующая МО имеет энергию на 4,24 эВ ниже ВЗМО. Полученные результаты позволяют предполагать, что для обоих металлов свойства, обусловленные влиянием d-электронов, например каталитическая активность, должны существенно отличаться. В то же время энергии сродства к электрону и энергии ионизации атомов и кластеров меди и серебра очень близки [1, 2], и, следовательно, можно полагать, что перенос заряда в бинарных кластерах Cu - Ag будет незначительным и не должен оказывать существенного влияния на их каталитическую активность.

Для подтверждения высказанных предположений было исследовано взаимодействие некоторых модельных кластеров с молекулой NO, которая может рассматриваться одновременно и как донор и как акцептор электронов, что необходимо учитывать, оценивая возможности диссоциации молекулы NO при взаимодействии с кластерами. Так, если при взаимодействии с атомами металла NO проявляет свойства акцептора электронов, то перенос заряда с АО металла на π -разрыхляющую орбиталь NO должен приводить к ослаблению связи N-O в молекуле. В то же время в случае взаимодействия с положительно заряженными частицами происходит перенос заряда с

NO на АО металла, что должно приводить к упрочнению связи. В качестве модельных кластеров были выбраны бинарные тетрамеры серебро - медь, и параметры, характеризующие их взаимодействие с молекулой NO, были сопоставлены с таковыми для гомоядерных тетрамеров серебра и меди. Были также выполнены расчеты структур NO с анионными и катионными тетрамерами серебра и меди как модельными системами, легко отдающими электроны и характеризующимися высоким сродством к электрону соответственно. (Тетрамеры были выбраны в качестве модельных объектов ввиду близости пространственного строения нейтральных кластеров и их анионов и катионов [9, 10].)

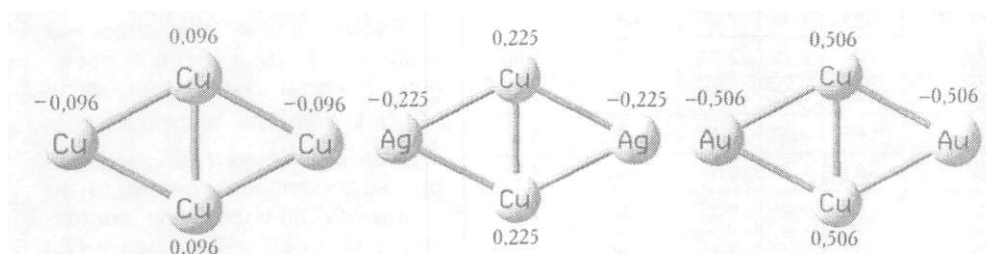


Рис. 1. Рассчитанная методом S2LYP/LANL2DZ структура и заряды на атомах гомоядерных и бинарных кластеров

Оптимизированная геометрическая структура бинарных кластеров серебро - медь и расчетные значения зарядов на атомах металлов по Малликену приведены на рис. 1, а оптимизированная структура комплексов серебра с NO, а также изображение взаимодействующих орбиталей реагентов представлены на рис. 2. Результаты расчетов комплексов (табл. 2) свидетельствуют о том, что энергия адсорбции NO на кластерах меди значительно выше, чем на кластерах серебра. Для обоих металлов она увеличивается в ряду катион - нейтральный кластер - анион. Взаимодействие NO с нейтральными кластерами, и в особен-

ности с кластерными анионами, приводит к увеличению длины связи N-O и уменьшению соответствующей колебательной частоты по сравнению с изолированной молекулой NO. Взаимодействие с катионными кластерами, наоборот, сопровождается уменьшением межатомного расстояния и увеличением частоты колебания связи N-O (см. табл. 2). Несмотря на то что энергия взаимодействия NO с кластером меди значительно выше, чем с кластером серебра, изменение длины связи при адсорбции оказывается практически одинаковым для кластеров обоих металлов. Это можно объяснить тем, что при переносе заряда участвуют s-электроны, тогда как при адсорбции существенную роль должны играть MO, образованные d-AO.

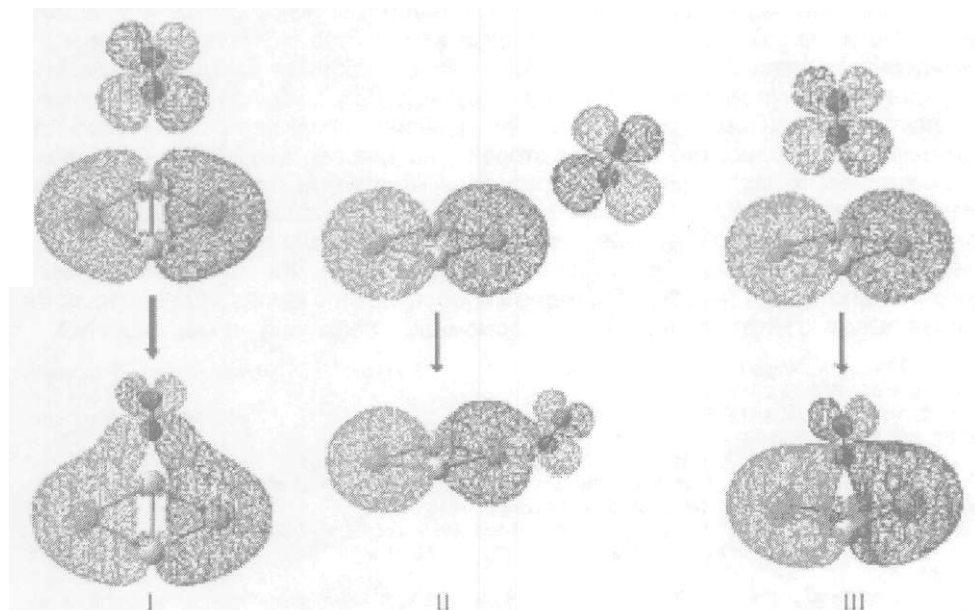


Рис. 2. Оптимизированная геометрия комплексов тетрамера серебра с молекулой NO и изображение взаимодействующих орбиталей реагентов. (Нумерация структур соответствует данным табл. 2)

Таблица 2

Расчетные характеристики комплексов гомоядерных тетрамеров меди и серебра с молекулой NO

Структура	Серебро				Медь			
	ΔE , эВ	$R_{(N-O)}$, Å	$\nu_{(N-O)}$, см ⁻¹	E_{ads} , кДж/моль	ΔE , эВ	$R_{(N-O)}$, Å	$\nu_{(N-O)}$, см ⁻¹	E_{ads} , кДж/моль
I	0,00	1,163	1873,42	85,88	0,00	1,168	1885,58	144,86
II	0,40	1,170	1827,67	47,53	0,38	1,180	1656,55	108,47
III	0,49	1,166	1841,08	38,36	0,60	1,203	1762,81	86,89
I(-)	0,00	1,219	1630,71	122,56	0,00	1,222	1668,38	181,44
II(-)	0,45	1,208	1600,88	79,77	0,42	1,211	1679,22	140,96
III(-)	0,68	1,198	1637,35	57,86	0,76	1,215	1626,50	108,06
I(+)	0,00	1,145	2043,65	77,36	0,00	1,150	2006,37	121,14
II(+)	0,22	1,142	2062,14	56,02	0,28	1,149	2021,53	94,40
III(+)	0,11	1,160	1876,36	66,91	-0,022	1,171	1832,84	123,26

Примечание. * Рассчитанные методом S2LYP/D95V(d) значения $\nu_{(N-O)}$ и $R_{(N-O)}$ для молекулы NO равны 2076,82 см⁻¹ и 1,151 Å соответственно. ** Знак (-) обозначает анионные кластеры, а (+) – катионные кластеры.

Выполненные расчеты показывают, что в бинарных кластерах атомы меди имеют несколько больший положительный заряд, чем в соответствующих гомоядерных структурах (см. рис. 1). Поэтому при взаимодействии бинарного кластера с молекулой NO происходит более значительный перенос электронов с -МО молекулы на кластер, что приводит к уменьшению длины связи N-O. Если центром адсорбции в бинарном кластере является серебро, то наблюдается обратная ситуация - длина связи в молекуле NO увеличивается. Однако след-

ствие близких значений VDE кластеров меди и серебра связи в бинарных кластерах лишь немного более полярны, чем в соответствующих гомоядерных кластерах, и указанные эффекты незначительны. Для исследования влияния полярности связи на характер взаимодействия с оксидом азота(II) проведен расчет комплекса NO с бинарным кластером Au_2Cu_2 , в котором в силу большей электроотрицательности атомов золота на атомах меди локализуется значительный положительный заряд, что приводит к существенному переносу заряда с π^* -МО NO на атом меди в бинарном кластере. Таким образом, рассчитанные значения E_{ads} (114,81 кДж/моль), $R(N_o)$ (1,156 Å) и $v(N_o)$ (1991,99 см⁻¹) близки соответствующим величинам для катионного тетрамера меди (см. табл. 2).

Таким образом, выполненные расчеты свидетельствуют о том, что геометрические и энергетические характеристики комплексов NO с бинарными и гомоядерными кластерами определяются главным образом двумя факторами - зарядом на атоме металла, взаимодействующего с молекулой NO, и энергией d-электронов, причем первый оказывает влияние преимущественно на геометрические характеристики, тогда как второй - на энергию адсорбции. Сравнение геометрических характеристик и параметров колебательного спектра изолированной молекулы NO с таковыми для молекулы NO, адсорбированной на гомоядерных тетрамерах серебра и меди, показывает, что в обоих случаях характер их изменений схож. При этом энергия адсорбции NO на тетрамере меди значительно выше, чем на тетрамере серебра, что позволяет прогнозировать более высокую каталитическую активность меди в реакции фрагментации NO.

1. Matulis, Vitaly E., Ivashkevich, O.A., Gurin, V.S. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. Vol. 664-665. P. 291.
2. Matulis, Vitaly E., Ivashkevich, O.A., Gurin, V.S. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2004. Vol. 681/1-3. P. 169.
3. Brown, W.A., King, D.A. // J. Phys. Chem. B 2000. Vol. 104. P. 2578.
4. Harrison, R. J. et al. // NWChem, a computational chemistry package for parallel computers. Version 4.1. Pacific Northwest National Laboratory. Washington, 2002.
5. Hay, P. J., Wadt, W. R. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 299.
6. Andrae, D., Haussermann, U., Dolg, M. et al. // Theor. Chim. Acta. 1990. Vol. 77. P. 123.
7. Матулис, Виталий Э., Ивашкевич, О.А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. 2003. № 2. С. 74.
8. Dunning, T.H. Jr., Hay, P.J. // Modern Theoretical Chemistry / Ed. H.F. Schaefer. New York, 1976. Vol. 3. P. 28.
9. Bonacic-Koutecky, V., Cespiva, L., Fantucci, P. et al. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 490.
10. Bonacic-Koutecky, V., Cespiva, L., Fantucci, P., Koutecky, J. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 7981.
11. Handschuh, H., Cha, C.-Y., Bechthold, P. S. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 6406.
12. Cha, C.-Y., Gantefor, G., Eberhardt, W. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. P. 6308.

Поступила в редакцию 15.03.05.

Виталий Эдвардович Матулис - младший научный сотрудник НИИФХП БГУ.

Олег Анатольевич Ивашкевич - член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, директор НИИФХП БГУ.